

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-023112  
(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl. H01L 31/04  
H01L 21/203

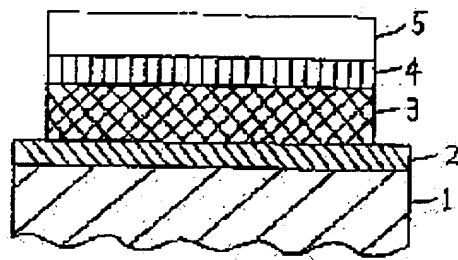
(21)Application number : 06-156081 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD  
(22)Date of filing : 07.07.1994 (72)Inventor : WATANABE TAKAYUKI  
MATSUI MASAHIRO

## (54) MANUFACTURE OF CHALCOPYRITE TYPE COMPOUND THIN FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a thin film having uniform microscopically homogeneous composition in its surface and uniform crystal grain size by heat-treating a thin film within a gas atmosphere containing particular elements after forming the thin film by sputtering using a sputtering gas containing particular elements.

**CONSTITUTION:** A conductive thin film 2 is formed on a substrate 1 such as glass, a chalcopyrite compound thin film 3 is formed on said film, and further an n-type semiconductor layer 4 and a clear electrode 5 are sequentially formed. Also, at the time of forming the chalcopyrite type compound thin film 3, oxygen can be removed from the thin films before heat treatment by the sputtering using a gas containing S, Se or Te element as a spatter gas. Also in the process of heat treatment in an atmosphere containing S, Se or Te element, a chalcopyrite type compound thin film having a microscopically uniform composition in plane can be formed by restricting the formation of the oxide of a metal in IIIb group.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-23112

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

|                            |      |           |                |        |
|----------------------------|------|-----------|----------------|--------|
| (51) Int. Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 片内整理番号    | P I            | 技術表示箇所 |
| H 0 1 L 31/04<br>21/203    |      | S 9545-4M | H 0 1 L 31/ 04 | E      |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-156031

(22) 出願日 平成6年(1994)7月7日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社、  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 渡辺 隆行

静岡県富士市鼓島2番地の1 旭化成工業  
株式会社内

(72) 発明者 松井 正宏

静岡県富士市鼓島2番地の1 旭化成工業  
株式会社内

(54) 【発明の名称】 カルコバイライト型化合物薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 カルコバイライト化合物を構成するS、Se又はTe元素を含有するガスを導入するスパッタリングにより形成された薄膜を、S、Se又はTe元素を含有するガス雰囲気中で熱処理するカルコバイライト化合物薄膜の形成方法及び該方法で得られた薄膜を用いる薄膜太陽電池の製造方法。

【効果】 薄膜の組成均一性が面内方向で微視的にも良好で、かつ粒径の均一なモルフォロジーを有するカルコバイライト化合物薄膜を作製できる。また、変換効率の優れた薄膜太陽電池を作製できる。

(2)

特開平8-23112

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ABX, (式中、Aは元素周期律表のⅠb族元素を、BはⅢⅠb族元素を表す。XはS、Se又はTeを表す。)で表されるカルコバイライト型化合物薄膜の製造方法において、S、Se又はTe元素を含有するスパッタガスを用いるスパッタリングにより薄膜を形成した後、該薄膜をS、Se又はTe元素を含有するガス雰囲気中で熱処理することを特徴とするカルコバイライト型化合物薄膜の製造方法。

【請求項2】 スパッタガスが、S、Se又はTeの水素化合物を含有するガスであることを特徴とする請求項1記載のカルコバイライト型化合物薄膜の製造方法。

【請求項3】 ABX, (式中、Aは元素周期律表のⅠb族元素を、BはⅢⅠb族元素を表す。XはS、Se又はTeを表す。)で表されるカルコバイライト型化合物薄膜を用いる薄膜太陽電池の製造方法において、該カルコバイライト型化合物薄膜を、請求項1又は請求項2に記載の製造方法で製造することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、太陽電池等に応用されるカルコバイライト型化合物薄膜の製造方法および該製造方法で得られた薄膜を用いる太陽電池の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カルコバイライト型化合物は、太陽電池や発光素子等への応用が期待される材料である。特に、 $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、及びこれらの碲置化合物は、直接遷移型であるために光吸収係数が大きく、またバンドギャップが太陽光スペクトルにマッチしていることから、太陽電池材料としての応用が期待されている。例えば、 $\text{CuInSe}_2$  薄膜を少なくとも表面が導電性を有する基板上に製造する方法として、真空蒸着法、スパッタリング法、スプレー法、電着法などが知られている。これらの中で、Cu、In、Sの各元素を蒸発源として同時に用いる三源同時蒸着法による $\text{CuInSe}_2$  薄膜を用いた太陽電池で15%以上の変換効率が報告されている(Conf. Rec. 23rd IEEE Photov. Spec. Conf., Louisville, 1993, p. 364)。

【0003】しかしながら、同時蒸着法は、太陽電池の実用化に必須の大面积化、量産化には適しているとは言えない。それに対して、Cu/In積層膜、Cu-In合金膜またはCu-In-Se混合膜(Se置は化学量論比より少ない、つまりモル比で $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In}) < 1$ )をSe含有雰囲気中で熱処理することによりCuInSe<sub>2</sub> 膜を形成するセレン化法が、量産化にも適し、高変換効率が得られていることから、最近注目され

2

ている(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32(1993) Suppl. 32-3, pp. 35-40)。

【0004】セレン化法の中で、Cu/In積層膜及びCu-In合金膜を用いた場合には、熱処理によって形成された薄膜の基板に対する密着性が悪く、また薄膜内での組成が不均一であるという問題があり、それが変換効率の低下に起因している。これらの問題を解決し高変換効率を達成する方法として、Cu-In-Se混合膜をセレン化する方法が期待されている(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32(1993) Suppl. 32-3, pp. 35-40)。

【0005】Cu-In-Seを形成する方法として、同時蒸着法、スパッタリング法等があるが、大面積に高効率の太陽電池を作製するためには、スパッタリング法が最も有効である。しかしながら、スパッタリングによる上記薄膜の形成方法として、スパッタガスにArを用いて、スパッタターゲットにCu、InおよびSeを用いた同時スパッタ、CuおよびIn-Se化合物を用いた同時スパッタ、Cu-In-Se化合物を用いたスパッタなどが従来から知られているが、これらの方法には、形成されたCuInSe<sub>2</sub> 膜の面内で、微視的にCuの多い部分とInの多い部分とが存在し、結晶粒径の不均一な表面モルフォロジーになり、この組成の不均一さが太陽電池特性の低下の原因となるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、大面積で面内組成の均一性の良いCuInSe<sub>2</sub> 等のカルコバイライト型化合物薄膜の作製方法及び変換効率の良い薄膜太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる状況下において、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、スパッタ雰囲気中に存在する微量の酸素がCu-In-Se膜に混入し、その酸素が、セレン化の昇温過程において $\text{In}_2\text{O}_3$ として膜内に生成され、その部分がセレン化終了後のCuInSe<sub>2</sub> 膜においてInの多い部分となり、組成の不均一及び粒径の不均一が発生することを明らかにし、さらに、Cu及びIn又はCu-In合金、さらにはそれらのセレン化物をターゲットとして用いるスパッタリングにおいて、スパッタガスに $\text{H}_2$ 、Se等のSe化合物を添加することが酸素の含有されないCu-In-Se膜を形成し、それにより微視的にも組成の均一なCuInSe<sub>2</sub> 薄膜の作製に有効であることを見だし、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明は以下の通りである。

1. ABX, (式中、Aは元素周期律表のⅠb族元素を、BはⅢⅠb族元素を表す。XはS、Se又はTeを表す。)で表されるカルコバイライト型化合物薄膜の

(3)

特開平8-23112

3

製造方法において、S、Se又はTe元素を含有するスパッタガスを用いるスパッタリングにより薄膜を形成した後に、該薄膜をS、Se又はTe元素を含有するガス雰囲気中で熱処理することを特徴とするカルコバイライト型化合物薄膜の製造方法。

2. スパッタガスが、S、Se又はTeの水素化合物を含有するガスであることを特徴とする請求項1記載のカルコバイライト型化合物薄膜の製造方法。

3.  $ABX_2$ （式中、Aは元素周期律表のⅠb族元素を、BはⅢⅠb族元素を表す。XはS、Se又はTeを表す。）で表されるカルコバイライト型化合物薄膜を用いる薄膜太陽電池の製造方法において、該カルコバイライト型化合物薄膜を、請求項1又は請求項2に記載の製造方法で製造することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【0009】本発明における薄膜太陽電池は図1の構造を有する。ガラスなどの基板1上に、膜厚0.5～2μmのMo等の導電性薄膜2を形成し、その上に1～3μmのカルコバイライト化合物薄膜3を形成し、さらに、5～1000nmのCdS等のn型半導体層4、0.1～2μmのITO等の透明電極層5を順次形成することにより、薄膜太陽電池は作製される。

【0010】本発明におけるカルコバイライト化合物とは、Cu、Ag等の元素周期律表Ⅰb族金属、Al、Ga、In等の元素周期律表ⅢⅠb族金属及びS、Se、Teのカルコゲン元素からなり、カルコバイライト（黄銅鉱）型構造をとる化合物を総称したものである。これらの中でも $CuInS_2$ 、 $AgInS_2$ 、 $CuInSe_2$ 、 $CuGaSe_2$ 、 $AgInSe_2$ 、 $AgGaSe_2$ 、 $CuInTe_2$ 、 $CuGaTe_2$ 、 $AgInTe_2$ 、 $AgGaTe_2$ 、或いはそれらの固溶体などが、適当なバンドギャップを待っており、薄膜太陽電池用材料として好ましく、これらの中でも $CuIn_xGa_{1-x}Se$ 、 $S_{1-y}$ なる化学式で表される化合物がより好ましい。

【0011】本発明において、S、Se又はTe元素を含有するスパッタガスとしては、特に限定はされないが、S、Se又はTe元素単体の蒸気、S、Se又はTeの水素化合物、炭化物、メチル化物、エチル化物等があり、中でも、炭素等の不純物の混入がなく還元性の強い水素化合物がスパッタガスとして特に適している。これらのスパッタガス中の濃度は、モル比で0より大きく1より小さければ特に限定はされないが、0.1～30mol%が好ましく、より好ましくは0.5～20mol%である。濃度が0.1mol%より低いと、熱処理前の薄膜中に酸素が混入しやすく、熱処理後の膜に組成ムラができやすい。また、30mol%以上では成膜速度が低下しやすく、その意味では、あまり好ましくない。また、希釈ガスとしては、ネオン（Ne）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）、キセノン（Xe）等があり、一般的にはアルゴンが使用される。また、不活性ガ

4

スで希釈されていれば、S、Se又はTe元素含有ガスの他に、本発明の目的達成を損なわない限り別のガスを加えてもよい。例えば、水素のような還元性ガスを同時に添加しても良い。

【0012】本発明におけるスパッタターゲットとしては、元素周期律表Ⅰb族及びⅢⅠb族金属を個別に、又は合金として用いる方法、Ⅰb族、ⅢⅠb族金属のうち何れかまたは全てをカルコゲナイド化合物として用いる方法、Ⅰb族、ⅢⅠb族金属及びS、Se又はTe元素を別々とする方法、さらにはⅠb-ⅢⅠb-VⅠb族化合物とする方法等があり、特に限定されるものではないが、（1）成膜速度（2）ターゲットの純度等の面から言えば、Ⅰb族及びⅢⅠb族金属を個別に、又は合金として用いるターゲットが特に好ましい。

【0013】また本発明において、スパッタ中の基板温度は特に限定はされないが、熱処理後の薄膜の結晶性という意味から言えば、300℃以下が好ましく、100℃以下であるとより好ましい。熱処理前の薄膜中の元素周期律表Ⅰb族金属とⅢⅠb族金属のモル比は、熱処理後にカルコバイライト構造をとりうれば特に限定されるものではないが、ⅢⅠb族金属に対するⅠb族金属のモル比が1から大きく外れると、熱処理後にカルコバイライト型化合物とともにⅠb族金属やⅢⅠb族金属のカルコゲナイド化合物等の異なる結晶相が混在しやすくなり太陽電池特性の低下の原因となることがあるため、モル比が0.6から1.5の範囲にあることが好ましい。

【0014】熱処理前の薄膜のS、Se又はTe元素を除く成分金属元素である元素周期律表Ⅰb族及びⅢⅠb族金属に対するS、Se又はTe元素のモル比は特に限定はされないが、好ましくは0.005以上1未満であり、より好ましくは0.02以上0.9以下である。1以上であると、熱処理による結晶性向上の効果が小さくなりやすく、一方、0.005未満であると熱処理した膜の基板に対する密着性が悪くなりやすい。また、モル比の制御は、例えば、Ⅰb族及びⅢⅠb族金属元素が同一ターゲットにある場合はターゲットの組成比を調整し、Ⅰb族及びⅢⅠb族金属元素が別々のターゲットである場合はターゲットに印加するパワー比を調整することにより行うことができる。

【0015】S、Se又はTe元素を含有するガス雰囲気中で熱処理する場合のガスとしては、S、Se又はTe元素単体の蒸気、S、Se又はTe元素の水素化合物、炭化物、メチル化物、エチル化物等があり、中でも水素化合物は熱処理効果が大きく現れ好ましい。S、Se又はTe元素を含有するガスの濃度は特に限定されないが、0.01～100mol%が好ましく、より好ましくは0.1～30mol%である。希釈ガスとしては、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスが用いられ、水素を添加しても同様な効果が現れる。熱処理の温度に

(4)

特開平8-23112

5

ついては、300℃以上800℃以下であることが好ましいが、熱処理温度の上限は使用する基板の種類により限定される。例えば、ソーダライムガラスを用いた場合、600℃以上の熱処理においてはガラスが歪むことがあり好ましくない。また、熱処理時間については、熱処理後の膜の結晶性の点から言えば、0.5時間以上であれば特に限定されないが、8時間以上行っても該結晶性に変化がないことから、5～8時間が好ましい。

【0016】本発明の特徴は、カルコバイライト型化合物薄膜を形成する際に、スパッタガスとしてS、Se又はTe元素物を含有するガスを用いたスパッタリングにより、熱処理前の薄膜中から酸素を除去することができ、構成するS、Se又はTe元素を含有する雰囲気中で熱処理する過程において、IIIb族金属の酸化物の生成を抑制することにより、面内で微視的に均一な組成のカルコバイライト型化合物薄膜を形成できることである。

【0017】

【実施例】以下に、この発明の実施例を具体的に説明する。

【0018】

【実施例1】Ar希釈8mol% H<sub>2</sub>Sをスパッタガス、Cu及びInをターゲットとした2元同時スパッタ法によってCu、In、Sからなる膜を形成した。この際、基板温度は50℃において形成した。基板にはMoをスパッタしたソーダライムガラスを用いた。この薄膜のCu、In、Sの組成比をEPMA（日本電子（株）製 JCA-733）により測定したところ、それぞれ、41at%、41at%、18at%（Cu/In=1.0、S/(Cu+In)=0.22）であった。また、AES（オージェ電子分光）（日本電子（株）JAMP-7100）により、薄膜中酸素量を測定したところ、検出限界以下であった。

【0019】次に、この薄膜を5mol%のH<sub>2</sub>Sを含むArガス雰囲気中550℃で3時間熱処理を行った。熱処理後の薄膜の組成比をEPMAにより測定したところ、Cu25at%、In25at%、S50at%であり、化学量論組成のCuInS<sub>2</sub>薄膜が形成された。また、この薄膜の構造をX線回折（（株）リガク製 JCA-733）にて解析したところ、CuInS<sub>2</sub>の単一相であった。さらに、この薄膜の表面をSEM（日立製作所（株）製 S-2700）により観察したところ、粒径1μmの均一なモルフォロジーであることが確認された。また、基板との密着性は良好であった。

【0020】また、この薄膜を上記と同様な雰囲気中で250℃、1時間の熱処理を行った。この薄膜をX線回折により解析したところ、硫化物と合金のピークのみでIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物のピークはみられなかった。1μmのMoをスパッタ成膜したソーダライムガラス基板上に、上記の方法により2μmのCuInS<sub>2</sub>薄膜を形成

6

した。さらにその上に、50nmのCdS薄膜を溶液成長法により、1.5μmのZnO:Al薄膜（AlドープZnO）をスパッタにより順次形成することにより、図1と同じ構造の薄膜太陽電池を作製した。この太陽電池素子にAM1.5の光を照射したところ、変換効率は6.5%であった。

【0021】

【比較例1】Arをスパッタガスとして用いたこと以外は実施例1と同様にして、Cu、Inからなる薄膜を形成した。この薄膜のCu、Inの組成比をEPMAにより測定したところ、それぞれ50at%、50at%（Cu/In=1.0）であった。また、AESにより薄膜中酸素量を測定したところ10at%であった。

【0022】次に、この薄膜を5mol%のH<sub>2</sub>Sを含むArガス雰囲気中550℃で3時間熱処理を行った。熱処理後の薄膜の組成比をEPMAにより測定したところ、Cu25at%、In25at%、S50at%であり、化学量論組成のCuInS<sub>2</sub>薄膜が形成された。また、この薄膜の構造をX線回折にて解析したところ、CuInS<sub>2</sub>の単一相であった。さらに、この薄膜の表面をSEMにより観察したところ、粒径が0.3～2.0μmと不均一なモルフォロジーであった。また、基板との密着性は悪く剝離し易かった。

【0023】また、この薄膜を上記と同様な雰囲気中で250℃、1時間の熱処理を行った。この薄膜をX線回折により解析したところ、硫化物と合金のピーク以外にIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが確認された。このことより、硫化の途中でIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されていることがわかる。実施例1と同様に作製した太陽電池素子にAM1.5の光を照射したところ、変換効率は3.2%であった。

【0024】

【比較例2】スパッタガスとしてAr、ターゲットとしてCuおよびIn、S<sub>2</sub>を用いて実施例1と同様にCu、In、Sからなる薄膜を形成した。この薄膜のCu、In、Sの組成比をEPMAにより測定したところ、それぞれ35at%、35at%、30at%（Cu/In=1.0、S/(Cu+In)=0.43）であった。また、AESにより、薄膜中酸素量を測定したところ4at%であった。次に、この薄膜を5mol%のH<sub>2</sub>Sを含むArガス雰囲気中550℃で3時間熱処理を行った。熱処理後の薄膜の組成比をEPMAにより測定したところ、Cu25at%、In25at%、S50at%であり、化学量論組成のCuInS<sub>2</sub>薄膜が形成された。また、この薄膜の構造をX線回折にて解析したところ、CuInS<sub>2</sub>の単一相であった。さらに、この薄膜の表面をSEMにより観察したところ、粒径が0.5～1.5μmと不均一なモルフォロジーであった。また、基板との密着性は良好であった。

【0025】また、この薄膜を上記と同様な雰囲気中で250℃、1時間の熱処理を行った。この薄膜をX線回

(5)

特開平8-23112

7

折により解析したところ、硫化物と合金のピーク以外に微小なIn, O, のピークは確認された。このことより、硫化の途中でIn, O, が形成されていることがわかる。実施例1と同様に作製した太陽電池素子にAM1.5の光を照射したところ、変換効率は4.3%であった。

【0026】

【実施例2】Ar希釈3mol% H<sub>2</sub> Seをスパッタガス、Cu, InおよびSeをターゲットとした3元同時スパッタ法を用いて、それぞれのターゲットに印加する10 パワーを制御することによりCu, In, Seからなる膜を形成した。基板温度は50℃とした。基板にはMoをスパッタしたソーダライムガラスを用いた。この薄膜のCu, In, Seの組成比をEPMAにより測定したところ、それぞれ32at%, 32at%, 36at% (Cu/In=1.0, Se/(Cu+In)=0.56)であった。また、AESにより、薄膜中酸素量を測定したところ検出限界以下であった。

【0027】次に、この薄膜を真空中においてSe蒸気を当てながら500℃で2時間熱処理を行った。熱処理後の薄膜の組成比をEPMAにより測定したところ、Cu25at%, In25at%, Se50at%であり、化学量論組成のCuInSe<sub>2</sub>薄膜が形成された。また、この薄膜の構造をX線回折にて解析したところ、CuInSe<sub>2</sub>の単一相であった。さらに、この薄膜の表面をSEMにより観察したところ、粒径1μmの均一なモルフォロジーであることが確認された。また、基板との密着性は良好であった。

【0028】また、この薄膜を上記と同様な雰囲気中で250℃、1時間の熱処理を行った。この薄膜をX線回折により解析したところ、セレン化物と合金のピークのみでIn, O, 等の硫化物のピークはみられなかった。上記の方法により作製したCuInSe<sub>2</sub>薄膜をCuInSe<sub>2</sub>薄膜の代わりに用いて実施例1と同様な構造の太陽電池素子を作製し、これにAM1.5の光を照射したところ、変換効率は10.5%であった。

【0029】

【比較例3】スパッタガスとしてArを用いたこと以外\*

8

\*は実施例2と同様にCu, In, Seからなる膜を形成した。この薄膜の組成比をEPMAにより測定したところ、それぞれ34at%, 34at%, 32at% (Cu/In=1.0, Se/(Cu+In)=0.47)であった。また、AESにより、薄膜中酸素量を測定したところ5at%であった。

【0030】次に、この薄膜を真空中においてSe蒸気を当てながら500℃で2時間熱処理を行った。熱処理後の薄膜の組成比をEPMAにより測定したところ、Cu25at%, In25at%, Se50at%であり、化学量論組成のCuInSe<sub>2</sub>薄膜が形成された。また、この薄膜の構造をX線回折にて解析したところ、CuInSe<sub>2</sub>の単一相であった。さらに、この薄膜の表面をSEMにより観察したところ、粒径が0.5~1.5μmと不均一なモルフォロジーであった。また、基板との密着性は良好であった。

【0031】また、この薄膜を上記と同様な雰囲気中で250℃、1時間の熱処理を行った。この薄膜をX線回折により解析したところ、セレン化物と合金のピーク以外にIn, O, のピーク確認された。このことより、セレン化の途中でIn, O, が形成されていることがわかる。実施例2と同様に作製した太陽電池素子にAM1.5の光を照射したところ、変換効率は8.4%であった。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、面内で微視的にも組成が均一で、かつ結晶粒径が均一なカルコバイライト型化合物薄膜を形成することができ、この薄膜を用いて作製した薄膜太陽電池は良好な特性を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるカルコバイライト型化合物薄膜を用いた太陽電池の素子構造の1例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 導電性薄膜
- 3 カルコバイライト化合物薄膜
- 4 n型半導体層
- 5 透明電極層

【図1】

